

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 937.023

Classification internationale :

N° 1.360.473

C 07 c



Procédé perfectionné d'oxychloruration des hydrocarbures. (Invention : Alfred Frank MILLIDGE, Clifford William CAPP et Patricia Eileen WRIGHT.)

Société dite : THE DISTILLERS COMPANY LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 5 juin 1963, à 13^h 4^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 31 mars 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 19 de 1964.)

(4 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 23 juin 1962, sous le n° 24.235/1962, 30 août 1962, sous le n° 33.279/1962, 6 septembre 1962, sous le n° 34.146/1962, et 13 décembre 1962, sous le n° 47.045/1962, au nom de la demanderesse.)

La présente invention se rapporte à l'oxychloruration des hydrocarbures aliphatiques et plus particulièrement des hydrocarbures aliphatiques contenant jusqu'à 4 atomes de carbone par molécule.

La préparation d'hydrocarbures chlorés par réaction des hydrocarbures avec HCl et l'oxygène en phase vapeur à température élevée, en présence de chlorure cuivrique déposé sur support comme catalyseur, est connue.

La présente invention concerne un catalyseur perfectionné de l'oxychloruration des hydrocarbures aliphatiques.

Conformément à l'invention, on prépare des hydrocarbures chlorés par un procédé perfectionné qui consiste à mettre en contact un courant d'alimentation contenant un hydrocarbure aliphatique contenant jusqu'à 4 atomes de carbone par molécule, du gaz chlorhydrique et de l'oxygène moléculaire, en phase vapeur, à température élevée, avec un catalyseur qui comprend du cuivre combiné, un métal alcalin combiné et/ou un métal alcalino-terreux combiné, et du zirconium, de l'uranium, du thorium et/ou du titane combinés, déposé sur une matière de support solide.

La matière de support solide peut être formée d'une matière solide quelconque appropriée en particules qui ne provoque pas de réaction parasitaire. Comme matières de ce type qui conviennent, on citera l'alumine, la silice, une terre de diatomées comme la Célite (marque déposée). Le support préféré est l'alumine activée qu'on a soumise à un traitement thermique dans l'air à une température comprise entre 600 et 1.200 °C, de préférence entre 900 et 1.200 °C, pendant une durée d'environ 2 à 24 heures.

Dans les conditions de réaction, on pense que le catalyseur contient les métaux combinés en

partie au moins sous forme des oxydes, chlorures ou oxychlorures métalliques.

Le catalyseur, tel qu'on le prépare pour utilisation dans le procédé de l'invention, peut comprendre avantageusement des composés du cuivre, comme l'oxyde de cuivre ou le chlorure de cuivre, qui peuvent être appliqués au support d'une manière quelconque appropriée. Par exemple, on peut imprégner le support d'une solution de chlorure de cuivre, le sécher et l'utiliser tel quel dans le réacteur. On peut également imprégner le support à l'aide d'une solution d'un sel de cuivre, comme le nitrate ou le formiate, qu'on convertit ensuite en oxyde de cuivre dans les pores du support, soit par décomposition thermique, soit par hydrolyse chimique, de préférence suivie d'un séchage. Lorsque le catalyseur est de l'oxyde de cuivre formé par la décomposition thermique d'un sel de cuivre sur un support, la décomposition thermique en oxyde peut s'effectuer au cours de la réaction d'oxychloruration, à la température de réaction observée. Le catalyseur doit, de préférence, contenir d'environ 0,5 à 10 % en poids de cuivre, calculé en métal.

Le catalyseur contient avantageusement d'environ 0,2 à 10 % en poids de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux. Le métal alcalin ou alcalino-terreux combiné peut être incorporé dans le catalyseur d'une manière quelconque appropriée, par exemple par imprégnation du support, avant ou après un traitement thermique éventuel, à l'aide d'une solution d'un sel ou mélange de sels appropriés. L'imprégnation peut être conduite avant la déposition du composé du cuivre, après cette déposition, ou simultanément à cette déposition. Les sels alcalins ou alcalino-terreux appropriés comprennent les hydroxydes, les chlorures, les aluminates et/ou les nitrates. On peut également utiliser des sels organiques

comme les formiates, les oxalates et/ou les acétates. Le catalyseur peut contenir plus d'un sel alcalin et/ou alcalino-terreux. Les métaux alcalins préférés sont le sodium et le potassium. Le métal alcalino-terreux préféré est le magnésium. Le catalyseur contient avantageusement du zirconium, de l'uranium, du thorium et/ou du titane en proportions allant d'environ 0,2 à 10 % en poids, exprimés en métal. On a constaté que l'incorporation de zirconium, d'uranium, de thorium et/ou de titane augmentait l'activité du catalyseur et diminuait également dans une grande mesure les risques de pertes de cuivre par volatilisation à la surface du catalyseur. Les zirconium, uranium, thorium et/ou titane combinés peuvent être incorporés dans le catalyseur d'une manière quelconque appropriée, par exemple par imprégnation du support à l'aide d'une solution d'un sel ou mélange de sels appropriés avant ou après traitement thermique. L'imprégnation peut être effectuée avant l'incorporation des composés du cuivre, de métal alcalin et/ou alcalino-terreux, après cette incorporation, ou simultanément à cette incorporation. Les sels de zirconium, d'uranium, de thorium et/ou de titane appropriés sont, par exemple, les hydroxydes, les chlorures ou oxychlorures, les carbonates ou nitrates, y compris les nitrates basiques. On peut également utiliser des composés organiques comme les formiates, les acétates ou les oxalates. L'oxalate convient particulièrement. En outre, on peut utiliser certains composés organiques métalliques comme les titanates de butyle, qui peuvent se décomposer en l'oxyde métallique correspondant sur le catalyseur.

Les personnes expérimentées dans la technique verront immédiatement qu'il existe de nombreux moyens de préparer le catalyseur; l'invention n'est nullement limitée à un de ces modes opératoires particuliers. Comme autre mode opératoire de préparation s'ajoutant à celui décrit ci-dessus, on peut mentionner l'addition d'oxyde de cuivre ou d'un composé fournissant de l'oxyde de cuivre au chauffage, d'un sel de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux, et d'un sel de zirconium, d'uranium, de thorium et/ou de titane, à un hydrogel, de silice ou d'alumine. Dans un autre procédé, on mélange le composé du cuivre, le composé de métal alcalin et/ou alcalino-terreux et le composé de zirconium, d'uranium, de thorium et/ou de titane, sous forme de poudre, avec un support pulvérulent, et on met le mélange sous forme de granulés.

Dans la mise en pratique du composé de l'invention, on peut utiliser le catalyseur sur support sous forme d'une couche fixe de granulés ou de granules, ou sous forme d'une couche fluidisée ou mobile.

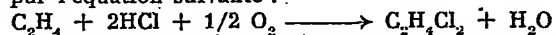
Le courant d'alimentation des hydrocarbures envoyés à la réaction peut avantageusement comprendre des paraffines et/ou des oléfines conte-

nant jusqu'à 4 atomes de carbone par molécule. La paraffine préférée est l'éthane et l'oléfine préférée est l'éthylène. On peut également utiliser l'éthane et l'éthylène en mélanges entre eux. Les produits de réaction sont principalement du 1,2-dichloréthane à partir de l'éthylène, et du chlorure d'éthyle, du chlorure de vinyle, des dichloréthanes et des chloréthanes supérieurs à partir de l'éthane.

L'oxygène contenu dans le courant d'alimentation peut être de l'oxygène pur ou un gaz contenant de l'oxygène, par exemple de l'air.

Le gaz chlorhydrique peut provenir d'une source appropriée quelconque: il peut s'agir, par exemple, de gaz chlorhydrique résiduaire de la pyrolyse du 1,2-dichloréthane pour la production de chlorure de vinyle. Le gaz chlorhydrique peut également être dilué ou remplacé en partie par du chlore.

Quoique la réaction ne soit pas limitée à des gammes particulières de composition du courant d'alimentation, il peut être préférable d'utiliser le gaz chlorhydrique et l'oxygène en léger excès stoechiométrique par rapport aux hydrocarbures, si l'on désire obtenir un taux de conversion élevé de ces derniers. Ainsi, pour l'oxychloruration de l'éthylène, le gaz envoyé au réacteur peut avantageusement contenir de 10 à 18 moles pour cent moles d'éthylène, le gaz chlorhydrique et l'oxygène étant présents à des concentrations représentant environ 1,05 fois les exigences indiquées par l'équation suivante:



Le solde du mélange gazeux est de préférence un diluant inerte, comme l'azote. Lorsque la concentration de l'éthylène est égale à 18 moles % moles ou au voisinage de cette valeur, le solde du mélange d'alimentation est de préférence constitué d'air et de gaz chlorhydrique sans diluant additionnel.

Les températures de réaction peuvent aller de 200 à 500 °C; les durées de réaction peuvent aller de 1/10 de seconde à 30 secondes, et sont de préférence comprises entre une demi-seconde et 15 secondes.

La réaction peut être conduite à une pression de 1 à 10 atmosphères absolues. L'emploi de pressions supérieures à l'atmosphère est avantageux parce qu'on peut recueillir une partie importante du produit chloré par refroidissement à la température ambiante.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois la limiter. Dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1. — On imprègne 42 parties de granulés d'environ 3 mm de diamètre d'une alumine du commerce, préalablement chauffés pendant 24 heures à 1.060 °C, à l'aide d'une solution aqueuse contenant 4,96 parties de chlorure cuivrique dihydraté, 0,972 partie de chlorure de

potassium et 3,9 parties de nitrate d'uranium $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. On évapore le mélange à siccité et on poursuit le chauffage jusqu'à ce que le nitrate se soit décomposé. Le produit contient alors 4 % de cuivre, 4 % d'uranium et 1,1 % de potassium.

On mélange 2.457 volumes/heure d'éthylène, 4.660 volumes/heure de gaz chlorhydrique et 5.900 volumes/heure d'air; et on fait passer le mélange sur 36 volumes du catalyseur maintenus à 325 °C dans un réacteur isotherme à couche fixe. Le taux de conversion maximum du gaz chlorhydrique en produits chlorés s'élève à 95,7% et 0,6 % seulement de l'éthylène est brûlé en gaz carbonique.

Exemple 2. — On prépare un catalyseur par addition de 80 parties d'une alumine activée du commerce (sous forme de granulés de 3 mm de diamètre) préalablement chauffés à 1.060 °C pendant 24 heures, à une solution de 5,4 parties de chlorure cuivrique dihydraté, 4,9 parties de nitrate de zirconium technique et 1,2 partie de chlorure de potassium. On évapore la solution à siccité sous agitation constante et on chauffe le catalyseur obtenu pendant 3 heures à 400 °C pour décomposer le nitrate de zirconium en oxyde de zirconium.

On mélange 1 910 volumes/heure d'éthylène, 4 250 volumes/heure d'air et 3 450 volumes/heure de gaz chlorhydrique et on les fait passer sur 36 volumes de catalyseur dans un réacteur isotherme à couche fixe à 300 °C. Le taux de conversion du gaz chlorhydrique en produit chloré s'élève à 99 %.

Exemple 3. — On prépare un catalyseur par addition de 84 parties d'une alumine activée du commerce (en granulés de 3 mm de diamètre), préalablement chauffée à 1 060 °C pendant 24 heures, à une solution de 9,92 parties de chlorure cuivrique dihydraté, 13,75 parties de nitrate de zirconium technique et 2,58 parties de chlorure de sodium dans 100 parties d'eau. On évapore le mélange à siccité sous agitation constante, puis on chauffe pour décomposer le nitrate de zirconium en oxyde. Le catalyseur obtenu contient 4 % de cuivre, 4 % de zirconium et 1,1 % de sodium.

On mélange 1 900 volumes/heure d'éthylène, 3 630 volumes/heure d'HCl et 4 550 volumes/heure d'air et on fait passer ce mélange sur 28 volumes de catalyseur maintenu à 290 °C dans un réacteur isotherme à couche fixe.

Le taux de conversion maximum du gaz chlorhydrique en produits de réaction s'élève à 99,5 %; 0,8 % seulement de l'éthylène est brûlé.

Exemple 4. — On prépare un catalyseur en opérant comme décrit dans les exemples 1 et 2, mais en remplaçant le métal alcalin par un sel de magnésium; le catalyseur contient 4 % de cuivre, 4 % de zirconium et 1,1 % de magnésium.

On mélange 2 450 volumes/heure d'éthylène, 4 660 volumes/heure d'HCl et 5 850 volumes/heure d'air et on fait passer sur 36 volumes du catalyseur maintenu à 290 °C dans un réacteur isotherme à couche fixe.

Le taux de conversion maximum d'HCl en produits de réaction s'élève à 99,1 %; 0,6 % seulement de l'éthylène est brûlé.

Exemple 5. — On prépare un certain nombre de catalyseurs par addition de 100 parties du support (alumine activée du commerce, dimension de particules comprise entre environ 0,90 et 2 mm de diamètre, chauffée au préalable à 1 090 °C pendant 24 heures; un gel de silice du commerce, de marque « Sorbsil », dimension de particules comprise entre environ 0,90 et 2 mm; ou granules de brique de Silocel de dimension de particules comprise entre environ 0,90 et 2 mm) à une solution de 5,37 parties de chlorure cuivrique, 2,294 parties de chlorure de potassium et 10,14 parties de nitrate de thorium hexahydraté dans 100 parties d'eau. On évapore le mélange à siccité sous agitation constante et on sèche pendant 6 heures à 120 °C; le produit sec contient 2 % de cuivre, 1,2 % de potassium et 4 % de thorium.

Exemple 6. — On mélange 2 420 volumes/heure d'éthylène, 4 610 volumes/heure d'HCl et 5 930 volumes/heure d'air et on fait passer sur 26 parties du catalyseur sur support d'alumine préparé comme décrit dans l'exemple 5 et maintenu à 275 °C dans un réacteur isotherme à couche fixe. Le taux de conversion maximum d'HCl en produits chlorés s'élève à 98,2 %. 0,7 % seulement de l'éthylène introduit est brûlé.

Exemple 7. — On mélange 2 355 volumes d'éthylène, 4 620 volumes d'HCl et 5 900 volumes d'air et on fait passer sur 36 volumes du catalyseur sur support de Sorbsil, dans un réacteur isotherme à couche fixe à 290 °C. Le taux de conversion de l'HCl s'élève à 85,1 % de l'HCl introduit; 1,1 % seulement de l'éthylène sont brûlés.

Exemple 8. — On dissout dans le minimum d'eau 5,36 parties de chlorure cuivrique dihydraté, 4,6 parties de chlorure de magnésium hexahydraté et 5,05 parties de nitrate de thorium hexahydraté et on utilise la solution pour imprégner 42 parties de granulés de 3 mm de diamètre environ d'alumine activée du commerce chauffée au préalable pendant 24 heures à 1 060 °C. On évapore le mélange à siccité sous agitation constante et on poursuit le chauffage afin de décomposer le nitrate de thorium en oxyde. Le catalyseur contient alors 4 % de cuivre, 1 % de magnésium et 4 % de thorium. On mélange 1 943 volumes/heure d'éthylène, 3 652 volumes/heure d'HCl et 4 652 volumes/heure d'air et on fait passer sur 28 volumes du catalyseur maintenu à 300 °C dans un réacteur isotherme à couche fixe. On obtient un taux de conversion maximum de 93,6 % de l'HCl mis en

œuvre en produits de réaction chlorés; 1,7 % de l'éthylène forment du gaz carbonique.

Exemple 9. — On prépare un catalyseur par addition de 95 parties d'alumine du commerce de marque « Actal », en granulés d'environ 3 mm, préalablement traitée à la chaleur pendant 24 heures à 1 060 °C, à une solution aqueuse d'environ 5,68 parties d'oxalate titanique dissous dans l'acide oxalique. On prépare l'oxalate titanique par dissolution de 8 parties de chlorure titanique dans une solution aqueuse concentrée d'acide oxalique, à la chaleur. On évapore le mélange à siccité sous agitation constante et on chauffe une heure à 400 °C pour décomposer l'oxalate en oxyde. On laisse refroidir ce mélange, puis on ajoute une solution de 5,37 parties de chlorure cuivrique dihydraté et 1,14 partie de chlorure de potassium dans 100 parties d'eau. On évapore le mélange à siccité sous agitation constante et on sèche 6 heures à 120 °C; le produit sec contient 2 % de cuivre, 0,6 % de potassium et environ 2 % de titane.

On mélange 3 260 volumes/heure d'éthylène, 6 220 volumes/heure d'HCl et 7 800 volumes/heure d'air, et on fait passer sur 40 volumes du catalyseur maintenu à 275 °C dans un réacteur à contrôle thermostatique.

Le taux de conversion maximum de l'HCl en produits chlorés s'élève à 96,5 %. 1,7 % de l'éthylène introduit sont brûlés en gaz carbonique.

Exemple 10. — On prépare un catalyseur par imprégnation de 100 parties d'alumine « Actal » du commerce (granulés d'environ 3 mm de diamètre) qu'on a chauffée au préalable pendant 24 heures à 1 060 °C, avec une solution à 10 % d'acide nitrique contenant 19,3 g de nitrate de zirconium, 11,9 g de chlorure cuivrique dihydraté et 22,3 g de chlorure de magnésium hexahydraté. On évapore le mélange à siccité sous agitation constante, on sèche 6 heures à 110 °C, puis on chauffe finalement à 400 °C pendant 2 heures afin de décomposer les nitrates; le catalyseur obtenu contient 4 % de cuivre, 4 % de zirconium et 2,5 % de magnésium.

On mélange 2 265 volumes/heure d'éthylène, 4 755 volumes/heure d'HCl et 5 940 volumes/heure d'air et on fait passer sur 36 volumes du catalyseur dans un réacteur à couche fixe de 6,3 mm de diamètre, maintenu par thermostat à 290 °C. Le taux de conversion de l'HCl s'élève à 95,1 %, et 0,6 % seulement de l'éthylène est brûlé en gaz carbonique. L'utilisation de l'éthylène s'élève à 100 %.

RÉSUMÉ

A. Procédé de préparation d'hydrocarbures chlorés, remarquable notamment par les points suivants, pris isolément ou en combinaison :

1° On met en contact un courant d'alimentation contenant un hydrocarbure aliphatique portant

jusqu'à 4 atomes de carbone par molécule, du gaz chlorhydrique et de l'oxygène moléculaire, en phase vapeur, à température élevée, avec un catalyseur formé de cuivre combiné, de métal alcalin et/ou alcalino-terreux combinés et de zirconium, d'uranium, de thorium et/ou de titane combinés, déposé sur une matière de support solide.

2° La matière de support solide est formée d'alumine, de silice ou d'une terre de diatomées.

3° La matière de support solide est de l'alumine activée qu'on a soumise à un traitement thermique dans l'air à une température comprise entre 600 et 1 200 °C pendant environ 2 à 24 heures.

4° Le catalyseur contient du chlorure de cuivre.

5° Le catalyseur contient de l'oxyde de cuivre.

6° Le catalyseur contient de l'oxyde de cuivre formé par imprégnation de la matière de support à l'aide d'une solution d'un sel de cuivre et conversion du sel de cuivre déposé en oxyde de cuivre à l'intérieur des pores de l'alumine par décomposition thermique ou hydrolyse chimique.

7° Le sel de cuivre utilisé pour l'imprégnation est du nitrate de cuivre ou du formiate de cuivre.

8° La conversion du sel de cuivre en oxyde de cuivre est effectuée par décomposition thermique simultanément à la réaction d'oxychloruration dans les conditions de réaction observées.

9° Le catalyseur contient d'environ 0,5 à 10 % en poids de cuivre, exprimé en métal.

10° Le catalyseur contient d'environ 0,2 à 10 % en poids de métal alcalin et/ou alcalino-terreux;

11° On incorpore le métal alcalin et/ou alcalino-terreux combiné dans le catalyseur par imprégnation du support solide au moyen d'une solution d'un sel de métal alcalin et/ou alcalino-terreux, avant, après ou durant l'incorporation du cuivre.

12° Le sel de métal alcalin et/ou alcalino-terreux est un hydroxyde, un chlorure, un aluminate, un nitrate, un formiate, un oxalate ou un acétate.

13° Le métal alcalin est le sodium ou le potassium.

14° Le métal alcalino-terreux est le magnésium.

15° Le catalyseur contient d'environ 0,2 à 10 % en poids de zirconium, d'uranium, de thorium et/ou de titane, exprimés en métal.

16° Le zirconium, l'uranium, le thorium et/ou le titane combiné est incorporé dans le catalyseur par imprégnation du support solide au moyen d'une solution d'un sel de zirconium, d'uranium, de thorium et/ou de titane, avant, après ou durant l'incorporation du cuivre, du métal alcalin ou du métal alcalino-terreux.

17° Le sel de zirconium, d'uranium, de thorium et/ou de titane utilisé pour l'imprégnation est un hydroxyde, un chlorure, un oxychlorure,

un carbonate, un nitrate, un oxalate, un formiate ou un acétate.

18° L'hydrocarbure aliphatique comprend une paraffine.

19° La paraffine est l'éthane.

20° Les hydrocarbures aliphatiques comprennent une oléfine.

21° L'oléfine est l'éthylène.

22° Le gaz chlorhydrique est du gaz chlorhydrique sous produit de la pyrolyse du 1,2-dichloréthane destinée à la préparation du chlorure de vinyle.

23° Le gaz chlorhydrique est dilué ou remplacé partiellement par du chlore.

24° On opère à des températures comprises entre 200 et 500 °C.

25° On opère pendant des durées de contact de 0,1 à 30 secondes.

26° On opère à des pressions absolues de 1 à 10 atmosphères.

B. A titre de produits nouveaux :

1° Les dichloréthanes préparés par le procédé décrit ci-dessus sous A 1° à 26°.

2° Le chlorure de vinyle préparé par le procédé décrit ci-dessus sous A 1° à 26°.

3° Le chlorure d'éthyle préparé par le procédé décrit ci-dessus sous A 1° à 26°.

Société dite :

THE DISTILLERS COMPANY LIMITED

Par procuration :

BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD

THIS PAGE BLANK (US-10)